

Seaman, Heidi LG BIP-US-R

From: Lee, Roxane AD BIP-US-R
Sent: Tuesday, July 08, 2003 10:08 AM
To: Seaman, Heidi LG BIP-US-R
Subject: RE: Abstract

Heidi,
Here is the information that you requested.

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2003 ACS
ACCESSION NUMBER: 85:83221 CA
TITLE: Extraction of plant pigments of the vitamin P
type
from plants
PATENT ASSIGNEE(S): Institut National de la Recherche Agronomique,
Fr.
SOURCE: Fr. Demande, 7 pp.
CODEN: FRXXBL
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: French
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
FR 2276059	A1	19760123	FR 1974-22003	19740625 <-

PRIORITY APPLN. INFO.: FR 1974-22003 19740625
AB Plant pigments of the vitamin P [1340-08-5] type were extracted by aqueous extraction of macerated leaves of suitable plants, preferably from those of the vine Alicante-Bouschet. The leaves were macerated in water containing 2 g/l. SO₂ for 15-45 min at 70-5°, followed by cooling to 15-25°, concentrating in vacuo, atomizing or lyophilizing the resulting powder and purifying from absolute EtOH. The pigments contain monoglucosides of malvidin, peonidin, petunidin, delphinidin, and to a lesser extent flavonols, the yield being approx. 20 g/kg leaves.

Roxane Lee
Information Research Associate
BIPI Library
Boehringer Ingelheim Pharmaceuticals
x5647

-----Original Message-----

From: Seaman, Heidi LG BIP-US-R
Sent: Monday, July 07, 2003 10:43 AM
To: Lee, Roxane AD BIP-US-R
Subject: Abstract

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 276 059

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 74 22003

(54) Procédé d'extraction de pigments végétaux de la classe des facteurs vitaminiques P à partir de plantes en contenant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). A 61 K 35/78; A 23 P X; C 07 G 13/00.

(22) Date de dépôt 25 juin 1974, à 13 h 47 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 4 du 23-1-1976.

(71) Déposant : INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE, résidant en France.

(72) Invention de : Michel Bourzeix.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Etablissement public dit : Agence Nationale de Valorisation de la Recherche,
13, rue Madeleine-Michelis, 92522 Neuilly-sur-Seine.

La présente invention concerne un procédé d'extraction de pigments végétaux de la classe des facteurs vitaminiques P à partir de plantes en contenant et notamment de feuilles telles que les feuilles de vigne.

5 Les pigments végétaux de la classe des facteurs vitaminiques P, qui sont notamment des anthocyanes, des flavonols et des flavanones sont utilisés dans l'industrie alimentaire en qualité de colorants alimentaires ou dans le domaine pharmaceutique comme facteurs vitaminiques P.

10 Actuellement on s'intéresse beaucoup aux propriétés vitaminiques P des polyphénols et entre autres à celles des anthocyanes, car il a été montré qu'elles permettaient de lutter efficacement contre la fragilité des veines et des capillaires sanguins et également contre les fortes tensions artérielles. D'autres actions
15 bénéfiques sont également attribuées à ces composés ; on peut citer notamment l'action bénéfique de ces composés au niveau des muscles lisses (par exemple le coeur), de la respiration, de l'écoulement de la bile, de la transpiration, de la diurèse, etc. Au sujet de ces propriétés pharmaceutiques on peut se référer par exemple à
20 l'article de DUPAIGNE P. dans la revue "Fruits" Vol. 28 - N° 2 (1973) pages 133-142 et à l'article "Les colorants du raisin et du vin" de M. BOURZEIX dans le compte-rendu de l'Assemblée Générale annuelle du Groupe Polyphénols de 1973, Pont-de-la-Morge, Valais (Suisse) et aux références incluses dans cet article.

25 On sait déjà que des pigments végétaux de la classe des facteurs vitaminiques P, utiles comme colorants alimentaires, sont extraits du marc de raisin. Il est également connu que l'on peut extraire des anthocyanes utiles comme facteurs vitaminiques P à partir de la myrtille.

30 On a maintenant trouvé un nouveau procédé d'extraction de ces pigments à partir de plantes en contenant, notamment de feuilles telles que les feuilles de vigne.

Le procédé selon la présente invention consiste à faire macérer à chaud des plantes contenant des pigments végétaux de la
35 classe des facteurs vitaminiques P dans de l'eau additionnée d'un agent antioxydant et antiseptique pendant environ 15 à 45 minutes à une température comprise entre 70 et 75°C, à récupérer, à partir du mélange obtenu, après refroidissement de ce dernier jusqu'à une température comprise entre 15 et 25°C, la solution contenant lesdits
40 pigments et à la concentrer.

Selon l'invention la solution est avantageusement concentrée sous vide, de préférence à une température comprise entre 40 et 50°C sous un vide compris entre 5 et 10 mm de Hg. Les extraits de pigments ainsi obtenus sont ensuite avantageusement séchés, par exemple par atomisation ou de préférence par lyophilisation.

Selon une autre variante de l'invention les extraits bruts obtenus après concentration de la solution peuvent être purifiés.

Les substances naturelles mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention sont des plantes contenant des pigments végétaux de la classe des facteurs vitaminiques P, de préférence les feuilles desdites plantes, par exemple des feuilles de vigne, telles que des feuilles de vigne automnales qui contiennent de tels pigments. On utilise avantageusement les feuilles de vigne automnales de cépages teinturiers, tels que les cépages connus sous les dénominations "Alicante-Bouschet", "Morastel-Bouschet", "Grand noir de la Calmette", etc.

Les feuilles de vigne mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention sont récoltées dès qu'elles ont viré au rouge, sous-mises à un lavage à froid par l'eau si cela est nécessaire, et avantageusement broyées ou hachées.

Selon une variante du procédé, les plantes ou feuilles sont avantageusement mélangées au bain d'extraction avant broyage et le mélange ainsi obtenu est ensuite soumis à un broyage à l'aide d'un dispositif de broyage approprié. Il appartiendra à l'homme de l'art de déterminer, selon l'installation dont il dispose, si le broyage des plantes ou feuilles doit être effectué avant ou après le mélange avec le solvant d'extraction.

Les plantes contenant des pigments végétaux de la classe des facteurs vitaminiques P ne doivent pas être broyées très finement mais seulement "hachées" ; un broyat trop fin permet d'effectuer de bonnes extractions, cependant la solution contenant lesdits pigments est alors difficile à clarifier à cause des gommages et des pectines, et toutes les particules en suspension, très difficiles à éliminer, constituent autant d'impuretés dans la poudre obtenue à l'issue du séchage.

La quantité d'eau à utiliser dans le procédé selon l'invention n'est pas critique ; elle doit être suffisante pour solubiliser les pigments. L'utilisation de quantités trop importantes d'eau conduirait à une étape d'évaporation longue et non rentable.

Il sera aisé à l'homme de l'art de déterminer la quantité appropriée d'eau à mettre en oeuvre. On a trouvé qu'en utilisant des feuilles de vigne broyées, on obtenait de bons résultats avec des quantités d'eau comprises entre 2 et 3 litres par kg de broyat, 5 par exemple 2,5 l par kg de broyat.

Selon l'invention, l'eau d'extraction doit contenir un agent antioxydant et antiseptique en quantité suffisante pour éviter l'oxydation des anthocyanes, au cours de la macération ; on utilise avantageusement de l'anhydride sulfureux à raison d'au 10 moins 2 g environ par litre d'eau.

L'anhydride sulfureux (SO_2) agit à la fois en tant qu'agent protecteur des pigments contre l'oxydation et comme agent favorisant leur solubilisation. Il provoque l'asphyxie des cellules végétales ; une fois ces cellules mortes, les anthocyanes contenus 15 dans les vacuoles sont libérés et diffusent dans la phase liquide.

La suspension eau-substance naturelle doit être chauffée à une température comprise entre 70 et 75°C et maintenue à cette température pendant environ 15 à 45 minutes, de préférence pendant 30 minutes. La température de macération est un facteur critique 20 selon l'invention ; des essais ont montré qu'à des températures inférieures, l'efficacité de l'extraction décroissait et qu'à des températures supérieures, une dégradation des colorants par la chaleur risquait de se produire.

Selon l'invention, on sépare ensuite, après refroidissement de la suspension jusqu'à une température comprise entre 15 et 25°C, la solution contenant les pigments de la suspension ainsi 25 obtenue par égouttage et pressurage à l'aide de dispositifs appropriés, tels que grilles vibrantes, presses, filtre presses, etc.

L'extrait recueilli après égouttage et pressurage, c'est-à-dire le mélange du jus de goutte et du jus de presse, qui contient 30 encore éventuellement des particules solides en suspension, est centrifugé et ensuite évaporé sous un vide d'environ 5 à 10 mm de Hg ; le produit brut obtenu est une poudre que l'on soumet ensuite à une ou plusieurs étapes de purification selon le degré de pureté 35 désiré des pigments végétaux.

Les pigments végétaux obtenus selon le procédé de l'invention sont constitués de monoglucosides du malvidol, du paéonidol, du pétunidol et du delphinidol et, secondairement, par des flavonols ; ces produits sont obtenus avec un rendement élevé et 40 dans un bon état de pureté. On a par exemple obtenu 20 grammes de

poudre de pigments végétaux par kilogramme de feuilles fraîches.

Les pigments végétaux obtenus selon le procédé de l'invention peuvent être utilisés sous forme de solutions alcooliques concentrées et à l'état de poudre.

5 Pour l'obtention de solutions alcooliques concentrées, on reprend le produit pulvérulent brut obtenu, après l'étape d'évaporation, avec un alcool et de préférence avec de l'éthanol absolu additionné d'une quantité suffisante d'acide pour obtenir un pH apparent acide compris entre 3 et 3,5, cette acidité favorisant la stabilité des colorants anthocyaniques ; les solutions se
10 présentent sous l'aspect d'une encre très concentrée rouge. On peut ensuite concentrer les solutions alcooliques par évaporation jusqu'au degré désiré de concentration. Comme acide, on utilise par exemple de l'acide chlorhydrique ou un acide alimentaire, tel
15 que l'acide tartrique ou l'acide citrique. Ces solutions concentrées sont utilisables en particulier dans l'industrie alimentaire, notamment dans la confiserie et la pâtisserie.

Les pigments végétaux obtenus selon le procédé de l'invention peuvent également être utilisés , après purification,
20 dans le domaine pharmaceutique, notamment dans le traitement des états nécessitant l'utilisation de vitamine P, par exemple comme agent protecteur des vaisseaux capillaires.

Pour cette application particulière, il est préférable d'utiliser les pigments à l'état pulvérulent présentant un degré
25 de pureté très élevé. A cet effet, on purifie la poudre obtenue après évaporation à l'aide d'alcool éthylique.

EXEMPLE

On a traité dans cet exemple 20 kg de feuilles de vigne (cépage Alicante-Bouschet), et on les a broyées. Le broyat obtenu
30 a été mélangé à de l'eau à raison de 2,5 litres d'eau par kg de broyat. L'eau contenait 2 g de SO_2 par litre. Le mélange a été laissé à macérer pendant environ 20 minutes à 72°C. On a ensuite refroidi le mélange jusqu'à la température ambiante, on l'a égoutté et pressuré légèrement. Le mélange constitué du jus de goutte et du
35 jus de presse contenant encore en suspension des particules solides a été centrifugé et évaporé à sec sous vide à la température de 40 à 50°C. La poudre obtenue avait une couleur rouge pâle.

On a ensuite repris la poudre avec de l'éthanol absolu additionné de quelques gouttes de HCl 12N. Le pH apparent était de
40 3. La solution a ensuite été concentrée jusqu'à une concentration de 20%. Cette solution a pu être conservée pendant 2 mois sans dégradation des colorants à une température de + 4°C.

REVENDECATIONS

1. Procédé d'extraction de pigments végétaux de la classe des facteurs vitaminiques P à partir de plantes en contenant et notamment de feuilles, caractérisé en ce qu'il consiste à faire
5 macérer les plantes contenant lesdits pigments végétaux dans de l'eau additionnée d'un agent antioxydant et antiseptique pendant environ 15 à 45 minutes à une température comprise entre 70 et 75°C, à récupérer à partir du mélange obtenu, après refroidissement de ce dernier jusqu'à une température comprise entre 15 et 25°C, la
10 solution contenant lesdits pigments, à la concentrer et éventuellement à purifier la poudre ainsi obtenue.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent antioxydant et antiseptique est l'anhydride sulfureux.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite solution contenant lesdits pigments est
15 concentrée sous un vide d'environ 5 à 10 mm de Hg à une température comprise entre 40 et 50°C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite solution concentrée est séchée par
20 atomisation ou par lyophilisation.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la substance naturelle mise en oeuvre est constituée de feuilles de vigne automnales broyées.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à
25 5, caractérisé en ce que les feuilles de vigne sont mélangées à de l'eau additionnée de SO₂ et en ce que le mélange est soumis ensuite à un broyage.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise au moins 2 g de SO₂ par litre
30 d'eau d'extraction.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la récupération de la solution contenant lesdits pigments est effectuée par égouttage et pressurage du mélange obtenu après macération.
- 35 9. Pigments végétaux obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Pigments selon la revendication 9, caractérisés en ce qu'ils sont sous forme pulvérulente ou en solution alcoolique concentrée.
- 40 11. Application des pigments végétaux selon l'une des

revendications 9 ou 10 en qualité de colorants alimentaires.

12. Application des pigments végétaux selon l'une des revendications 9 ou 10 au traitement des états nécessitant l'utilisation de facteurs vitaminiques P.